

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Antimicrobial and deodorant prods. for textile treatment - contg. aminoglycoside schiff's base deriv. and polyoxyethylene polyalkylsiloxane

**Patent Number : DE4402103**

*International patents classification : A01N-025/08 A01N-035/10 A01N-043/16 A01N-025/10 A01N-025/12 A01N-025/24 A61L-009/01 B32B-033/00 C07B-043/00 C07D-247/00 C07D-521/00 D06M-013/332 D06M-015/647*

• **Abstract :**

DE4402103 A Antimicrobial and deodorant prods. comprise: (a) a Schiff's base (I) prep'd. by reacting at least one NH<sub>2</sub> gp. in a substance referred to as 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-diamino-4-O-(2,6-diamino-2,6-dideoxy-alpha-D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexanediol (II) with an aromatic aldehyde (III), where (I) has an ave. particle dia. of 1 micron or less; and (b) a polyoxyethylene polyalkylsiloxane (IV) in which the alkyl gp. has 1-6C atoms. Also claimed is the prodn. of the above prods. by reacting (II) with (III), screening the prod. to an ave. particle dia. of 1 micron or less, and adding (IV).

USE/ADVANTAGE - The prods. are useful for treating textile articles, e.g. socks and underwear. The prods. have a long-lasting antimicrobial effect, have good processing properties and storage stability, are environmentally safe, and are nontoxic to humans. (I) have better wash fastness than (II). (Dwg.0/0) US5453268 A Antimicrobial and deodorant-finished prod. comprises (a) a Schiff base deriv. of an aminoglycoside of particle dia. 1 micron or less and (b) a polyoxyethylene-poly(1-6C)alkylsiloxane. Cpd. (a) is obt'd. by reacting 1 or more prim. NH<sub>2</sub> of 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-diamino-4-O-(2,6-diamino-2,6-dideoxy-alpha-D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexanediol with an aromatic aldehyde.

ADVANTAGE - Prods. and fabrics obt'd. have higher safety and excellent antimicrobial and deodorant effects of longer duration. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4402103 A1 19940728 DW1994-29 A01N-043/16 5p \* AP: 1994DE-4402103 19940125  
JP06219905 A 19940809 DW1994-36 A01N-035/10 4p AP: 1993JP-0031236 19930126  
US5453268 A 19950926 DW1995-44 A01N-025/08 3p AP: 1994US-0181189 19940113  
Priority n° : 1993JP-0031236 19930126  
Covered countries : 3  
Publications count : 3

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (SHID ) SHINTO PAINT CO LTD  
 (SHID ) SHINTO TORYO KK  
Inventor(s) : NAHARA K; UENO K; YAHARA K

• **Accession codes :**

Accession N° : 1994-236361 [29]  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-107503  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1994-186949

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A05-H03 A06-A00E1  
 A08-M02 A08-M04 D09-A01B E07-A02H  
 E10-D01D F03-C02B  
Derwent Classes : A26 A97 D22 D25 E13  
 F06 P34

• **Update codes :**

Basic update code : 1994-29  
Equiv. update code : 1994-36; 1995-44

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 44 02 103 A 1

(51) Int. Cl. 5:  
**A 01 N 43/16**

D 06 M 13/332  
D 06 M 15/647  
A 01 N 25/10  
A 61 L 9/01  
C 07 D 247/00  
C 07 D 521/00  
C 07 B 43/00

(21) Aktenzeichen: P 44 02 103.8  
(22) Anmeldetag: 25. 1. 94  
(43) Offenlegungstag: 28. 7. 94

DE 44 02 103 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
26.01.93 JP 31236/93

(71) Anmelder:  
Shinto Paint Co. Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

(74) Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys.; Rutetzki, A., Dipl.-Ing.Univ.; Rucker, E.,  
Dipl.-Chem. Univ. Dr.rer.net.; Huber, B., Dipl.-Biol.  
Dr.rer.nat.; Becker, E., Dr.rer.nat., 80331 München;  
Kurig, T., Dipl.-Phys., 83022 Rosenheim; Steil, C.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80331 München

(72) Erfinder:  
Ueno, Kazumitsu, Takatsuki, Osaka, JP; Nahara,  
Ken, Amagasaki, Hyogo, JP

(54) Antimikrobielles und desodorierendes Produkt

(57) Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt, umfassend ein Schiffsche Base-Derivat eines Aminoglycosids, erhältlich durch Umsetzung mindestens einer primären Aminogruppe von 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4- $\alpha$ -(2,6-diamino-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol mit einem aromatischen Aldehyd, wobei das Derivat einen Durchschnitts-Partikel-durchmesser von 1  $\mu$ m oder kleiner hat, und ein ( $C_1-C_6$ ) Polyoxyethylenpolyalkylsiloxen. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Produkts und seine Verwendung.

DE 44 02 103 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 06.94 408 030/459

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt für Textilprodukte mit einer lang andauernden antimikrobiellen Wirkung, insbesondere ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt für Socken und Unterwäsche, die aus natürlichen oder synthetischen Fasern hergestellt sind.

5 Zwei Eigenschaften werden für antimikrobielle und desodorierende Produkte, die z. B. für Unterwäsche verwendet werden können, benötigt. Zum einen sollten sie für den menschlichen Körper unschädlich sein und zum anderen keine nützlichen Bakterien auf der Haut abtöten, die die Haut vor pathogenen Bakterien schützen.

10 Untersuchungen wurden hierzu durchgeführt, um antimikrobielle Eigenschaften in Textilprodukte einzubringen und vorgeschlagene Verfahren umfassen eines, worin ein organisches Sterilisierungsmittel, wie Chlorhexidin, ein quartäres Ammoniumsalz einer Organosilicium-Verbindung oder eine quartäre Ammoniumverbindung, zugegeben und auf der Oberfläche abgelagert wird, eines, worin metallisches Kupfer in das Textilprodukt eingewebt wird, eines, worin metallisches Silber aufgedampft wird, und eines, worin ein Silber- oder Kupferion enthaltendes pulveriges anorganisches Sterilisierungsmittel, wie Zeolit oder Apatit, in das Textil-Produkt eingesetzt wird.

15 Wird jedoch das organische Sterilisierungsmittel abgelagert, verbleibt der antimikrobielle Effekt nur noch eine kurze Zeit. Wird Silber, Kupfer oder ähnliches in der Faser geknetet, ist der erhaltene Effekt nur schwach, da das antimikrobielle Metall schwer zu ionisieren ist, und deshalb kann das Produkt nachteiligerweise nur für einen begrenzten Zweck praktisch verwendet werden.

20 Obwohl 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamo-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol ein Aminoglycosid ist, das für den menschlichen Körper sehr sicher ist und sehr gute antimikrobielle Eigenschaften hat, weist es einen Mangel darin auf, daß es beim Waschen leicht herausgelöst wird, da es in Wasser stark löslich ist.

25 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt bereitzustellen, das seine antimikrobiellen Eigenschaften über einen langen Zeitraum beibehalten kann, eine sehr gute (Be)Verarbeitbarkeit und Lagerfähigkeit aufweist, für die Umwelt sehr sicher ist und für den menschlichen Körper unschädlich ist.

30 Nach intensiven Forschungsarbeiten ist es vorliegend gelungen, ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt ohne die vorstehend angegebenen Mängel bereitzustellen. Hierzu wurden z. B. 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamo-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol, ein stark wasserlösliches und für den menschlichen Körper sehr sicheres Aminoglycosid als antimikrobielle Komponente verwendet, in ein Wasser unlösliches Schiff'sche Base-Derivat des Aminoglycosids durch Umsetzung von mindestens einer primären Aminogruppe dieser Verbindung mit einer aromatischen Carbonyl-Verbindung, insbesondere einer aromatischen Aldehyd-Verbindung, umgewandelt, das Produkt mit einem Durchschnitts-Partikeldurchmesser von einem 35 1 µm oder kleiner als antibakterielle Komponente ausgewählt, wodurch eine verbesserte Waschbeständigkeit erhalten wurde, und ein Polyoxyethylenpolyalkylsiloxan als Haftmittel dem Produkt zugegeben.

40 Erfindungsgemäß wird ein antimikrobielles und desodorierendes Produkt bereitgestellt, umfassend ein Schiff'sche Base-Derivat eines Aminoglycosids, das durch Umsetzung von mindestens einer primären Aminogruppe von 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamo-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol mit einer aromatischen Carbonyl-Verbindung, insbesondere einer aromatischen Aldehyd-Verbindung erhältlich ist, wobei das Derivat einen Durchschnitts-Partikeldurchmesser von 1 µm oder kleiner hat, und ein (C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) Polyoxyethylenpolyalkylsiloxan.

45 Eine Wasser-dispergierbare Formulierung des erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts kann leicht erhalten werden, indem letzterem ein Dispersionsmittel, Verdickungsmittel, etc. durch eine bekannte Technik zugegeben wird.

50 Das erfundungsgemäß antimikrobielle und desodorierende Produkt umfaßt wünschenswerterweise 1 bis 40 Gew.-% des Schiff'sche Base-Derivates des Aminoglycosids als antimikrobielle Komponente und 0,1—30 Gew.-% des Polyoxyethylenpolyalkylsiloxans als Haftmittel. Liegt die Konzentration unterhalb der Untergrenze kann kein in üblicher Konzentration in den bearbeiteten Produkten erwarteter antimikrobieller und desodorierender Effekt erhalten werden. Auf der anderen Seite wird die Stabilität der Zubereitung beeinträchtigt, wenn die Konzentration oberhalb der Obergrenze liegt.

55 Erfindungsgemäß wird z. B. 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamo-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol mit einer aromatischen Carbonyl-Verbindung, insbesondere einer aromatischen Aldehyd-Verbindung, in einem aus niederen Alkoholen, wie Methanol und Ethanol, THF, Methylcellosolve und Gemischen von diesen mit Wasser ausgewählten Lösungsmittel bei Raumtemperatur umgesetzt. Als aromatische Aldehyd-Verbindungen eignen sich insbesondere Anisaldehyd, Silicylealdehyd und Terephthalaldehyd.

60 Obwohl das erfundungsgemäß verwendete Polyoxyethylenpolyalkylsiloxan vorzugsweise linear ist, kann es teilweise oder gänzlich verzweigt oder quervernetzt sein. Die Alkyl-Gruppe hat 1 bis 6 C-Atome und ist vorzugsweise eine Methylgruppe.

65 Das erfundungsgemäß antimikrobielle und desodorierende Produkt kann zur (Be)Verarbeitung von Textilien verwendet werden, indem es in Wasser zusammen mit einem (Be)Verarbeitungsmittel, wie einem Weichmacher, dispergiert wird. Für die (Be)Verarbeitung von Fasern ist die wirksame Konzentration so, daß die Menge des auf den Fasern abgelagerten Schiff'sche Base-Derivates des Aminoglycosids 5—10 000 ppm beträgt. Liegt die Menge unterhalb von 5 ppm, ist der antimikrobielle Effekt nicht ausreichend und ist die Menge größer als 10 000 ppm werden nützliche Bakterien auf der Haut ebenfalls getötet und pathogene gegenüber Chemikalien resistente Bakterien vermehren sich vorzugsweise auf der Haut, wodurch eine Hauterkrankung oder ähnliches verursacht wird. Obwohl die Menge des auf den Fasern abgelagerten Polyethylenpolyalkylsiloxans nicht besonders limitiert ist, weist sie vorzugsweise 5—100 ppm auf.

DE 44 02 103 A1

Werden Anti-Pilz-Eigenschaften benötigt, kann ein Fungizid, wie Thiabendazol, zugegeben werden. Die Erfüllung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

### Beispiel 1

55 Gew.-% von 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamino-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol wurden mit 45 Gew.-% Terephthalaldehyd umgesetzt, wodurch das Schiff'sche Base-Derivat des Aminoglycosids (Durchschnitts-Partikeldurchmesser: 0,8  $\mu\text{m}$ ) gebildet wurde. 90 g einer wässrigen Lösung, die 1 g eines anionischen Dispersionsmittels, 1 g Polyoxyethylenstyrylphenylether und 0,4 g Xanthangummi enthielt, wurde in 10 g des Schiff'sche Base-Derivates in einer Sandmühle 45 min dispergiert. 10 g einer Emulsion mit 30 Gew.-% von Polyoxyethylenpolymethylsiloxan wurden der erhaltenen Dispersion zugegeben, wodurch das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Produkt (A) erhalten wurde.

Eine 2 Gew.-% (Be)Verarbeitungslösung des erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts (A) wurde hergestellt. Ein gebleichtes Baumwollgewebe wurde darin eingetaucht, dann in einer Mangel gepreßt, wodurch ein Material mit einem Aufnahmeverhältnis von 75 Gew.-% erhalten wurde, und das Material wurde bei 130°C 2 min getrocknet, wodurch das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Gewebe (A-1) erhalten wurde.

be (A-1) erhalten wurde. Das gleiche, vorstehend beschriebene Verfahren wurde wiederholt, außer daß das Schiff'sche Base-Derivat des Aminoglycosids in dem erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkt (A) durch eines ersetzt wurde, dessen Durchschnitts-Partikeldurchmesser 3,0 µm war, wodurch ein antimikrobielles und desodoriertes Gewebe (H-1) als Kontrolle erhalten wurde. Das Gewebe (H-1), das nicht-bearbeitete, gebleichte Baumwollgewebe (C-1) und das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Gewebe (A-1) wurden anhand des Standards der Gesellschaft für antibakterielle Behandlung von Textilien, Japan, durch das Kolonie-Zahl-Verfahren getestet. Das Verfahren umfaßt 10maliges Waschen der Gewebe gemäß dem Verfahren 103 von JIS L 0217. Inokulieren dieser mit *Staphylococcus aureus* als Testbakterium, Subtrahieren der Saat-Lebendzahl von der Lebendzahl nach 18ständiger Kultivierung, um eine Zunahme zu ermitteln, und Subtrahieren der Zunahme in der bearbeiteten Probe von der Zahl der nicht-bearbeiteten Probe, um den Zunahmeunterschied zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Gewebe (A-1) hatte einen großen Zunahmeunterschied als 1,6, wobei letzterer der kritische Unterschied ist, wie von vorstehender Gesellschaft angegeben, was darauf hinweist, daß der antimikrobielle Effekt des Produkts (A-1) weit größer war als der kritische Wert. Kaum ein Unterschied wurde zwischen dem antimikrobiellen und desodorierenden Gewebe (H-1) als Kontrolle und dem nichtbearbeiteten Gewebe gefunden, was darauf hinweist, daß kein Effekt in dem Gewebe (H-1) erhalten wurde.

Tabelle 1

Probenr.		Lebendzahl	Zunahme	Zunahme- unter- schied
	Saat-Le- bendzahl	$6.4 \times 10^5$ $\log 5.8$	*	*
Nach 18- stündiger Kultivie- rung	C-1	nicht-be- arbeitet	$2.1 \times 10^8$ $\log 8.3$	2.5
	A-1	Beispiel	$1.0 \times 10^2$ $\log 2.0$	-3.8
	H-1	Vergleichs- beispiel	$1.2 \times 10^8$ $\log 8.1$	2.3

## Beispiel 2

50 Gew.-% von 1-L-(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamino-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol wurden mit 50 Gew.-% Terephthalaldehyd umgesetzt, wodurch das Schiff'sche Base-Derivat des Amino-

glycosids (Durchschnitts-Partikeldurchmesser: 0,8 pm) erhalten wurde. 90 g einer wässrigen Lösung, die 1 g Natriumnaphthalinsulfonat, 1 g modifiziertes Polynatriumacrylat und 0,2 g Hydroxyethylcellulose enthielt, wurden in 10 g des Schiff'sche Base-Derivates in einer Sandmühle 45 min dispergiert. 10 g einer Emulsion mit 20 Gew.-% Polyoxyethylenpolybutylsiloxan wurden der erhaltenen Dispersion zugegeben, wodurch das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Produkt (B) erhalten wurde.

Eine 4 Gew.-% (Be)Verarbeitungslösung des erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts (B) wurde hergestellt. Käufliche Männersocken (aus Baumwolle und Nylon, nicht mit dem antimikrobiellen und desodorierenden Produkt bearbeitet) wurden darin eingetaucht, dann in einer Mängel gepreßt, wodurch ein Material mit einem Aufnahmeverhältnis von 50 Gew.-% erhalten wurde. Das Material wurde 20 min bei 110°C getrocknet und 20 sec bei 140°C gehärtet, wodurch das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Gewebe (B-1) erhalten wurde.

Die nachstehenden Gewebe wurden 10mal gewaschen und dann durch das Kolonie-Zahl-Verfahren anhand des Standards der Gesellschaft für antibakterielle Behandlung von Textilien, Japan getestet: antimikrobielles und desodorierendes Gewebe (I-1) als Kontrolle, das in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, hergestellt wurde, außer daß das Polyoxyethylenpolybutylsiloxan des erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts (B) durch Wasser ersetzt wurde; antimikrobielles und desodorierendes Gewebe (J-1) als weitere Kontrolle, das in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, hergestellt wurde, außer, daß das Polyoxyethylenpolybutylsiloxan des erfundungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts (B) durch eine Urethan-Emulsion (UE-40-499: Handelsname von ICI) ersetzt wurde; nicht-bearbeitete Männersocken (C-2); käuflich erhältliche, antimikrobielle und desodorierende Männersocken (K-1), die ferner mit einem quartären Ammoniumsalz einer Organosilicium-Verbindung behandelt wurden; und das erfundungsgemäße mikrobielle und desodorierende Gewebe (B-1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Das erfundungsgemäße antimikrobielle und desodorierende Gewebe (B-1) wies hervorragende antimikrobielle Eigenschaften auf. Kaum ein Unterschied wurde zwischen den antimikrobiellen und den desodorierenden Geweben (I-1), (J-1) und (K-1) als Kontrolle und dem nicht-behandelten Gewebe (C-2) gefunden, was darauf hindeutet, daß kein Effekt in ihnen erhalten werden konnte.

Tabelle 2

	Probenr.		Lebendzahl	Zunahme	Zunahme- unter- schied
		Saat-Le- bendzahl	$2.2 \times 10^5$ $\log 5.3$	*	*
	C-2	unbearbei- tet	$3.0 \times 10^8$ $\log 8.5$	3.2	*
	B-1	Beispiel	$3.2 \times 10^3$ $\log 3.5$	-1.8	5.0
	I-1	Vergleichs- beispiel	$8.5 \times 10^7$ $\log 7.9$	2.6	0.6
nach 18- stündiger Kultivie- rung	J-1	Vergleichs- beispiel	$2.1 \times 10^5$ $\log 5.3$	0	3.2
	K-1	Vergleichs- beispiel	$2.1 \times 10^6$ $\log 6.3$	1.0	2.2

# DE 44 02 103 A1

Durch Verwendung eines erfindungsgemäßen antimikrobiellen und desodorierenden Produkts sind antimikrobielle desodorierende Gewebe sicherer, weisen hervorragende antimikrobielle und desodorierende Effekte und eine längere Dauer dieser Effekte im Vergleich zu jenen, die durch übliche Produkte erhalten werden, auf.

## Patentansprüche

5

1. Antimikrobielles und desodorierendes Produkt, umfassend ein Schiff'sche Base-Derivat eines Aminoglycosids, erhältlich durch Umsetzung mindestens einer primären Aminogruppe von 1-L(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamino-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol mit einem aromatischen Aldehyd, wobei das Derivat einen Durchschnitts-Partikeldurchmesser von 1  $\mu$ m oder kleiner hat, und ein ( $C_1 - C_6$ ) Polyoxyethylenpolyalkylsiloxan.

10

2. Verfahren zur Herstellung des Produkts nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Schritte:  
— Umwandlung von 1-L(1,3,5/2,4)-1,5-Diamino-4-o-(2,6-diamino-2,6-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2,3-cyclohexandiol in ein Schiff'sche Base-Derivat des Aminoglycosids durch Umsetzung von mindestens einer primären Aminogruppe des Aminoglycosids mit einem aromatischen Aldehyd,  
— Selektion des Produkts auf einen Durchschnitts-Partikeldurchmesser von 1  $\mu$ m oder kleiner, und  
— Zugabe von ( $C_1 - C_6$ ) Polyoxyethylenpolyalkylsiloxan.

15

3. Verwendung des Produkts nach Anspruch 1 zur Bearbeitung von Textil-Produkten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65